

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 172 477 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int. Cl. 7: D21C 9/00, D21H 11/20,
D21H 17/70

(21) Anmeldenummer: 01114533.1

(22) Anmeldetag: 16.06.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.07.2000 DE 10033978

(71) Anmelder: Voith Paper Patent GmbH
89522 Heidenheim (DE)

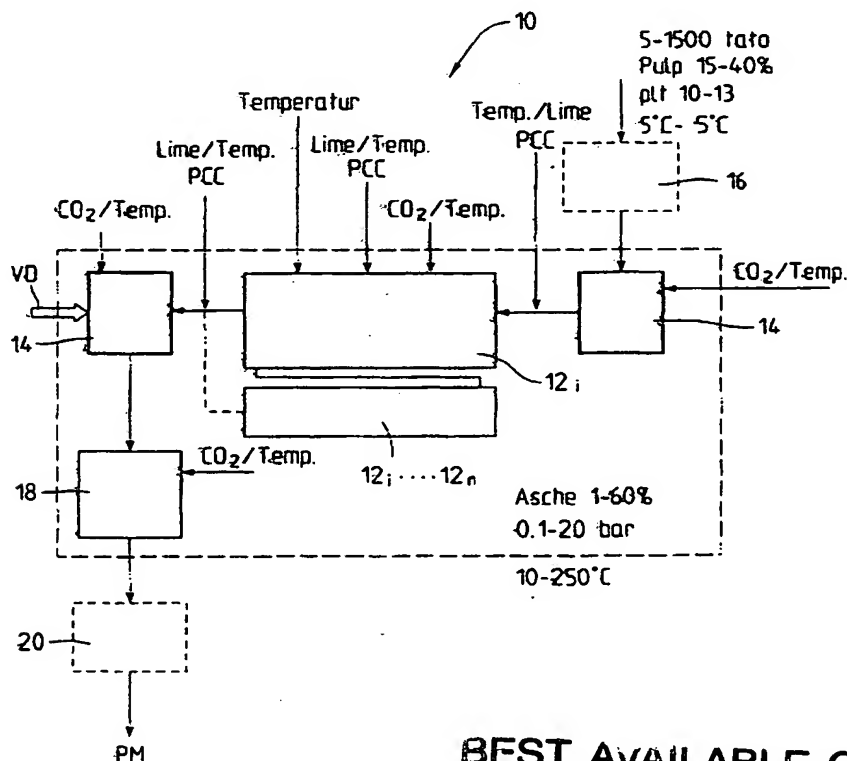
(72) Erfinder:

- Rheims, Jörg, Dr.
89518 Heidenheim (DE)
- Dölle, Klaus
Menasha, WI 54952 (US)
- Heise, Oliver
Menasha, WI 54952 (US)
- Witek, Werner
Appleton, WI 54911 (US)

(54) Verfahren sowie Vorrichtung zum Beladen von Fasern mit Calciumcarbonat

(57) Bei einem Verfahren sowie einer Vorrichtung zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat wird der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid

enthaltendes Medium zugesetzt und die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt. Die Reaktoren können in Reihe und/oder parallel geschaltet sein.



BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion. Sie betrifft ferner eine Vorrichtung der im Oberbegriff des Anspruchs 14 angegebenen Art.

[0002] Faserstoffsuspensionen der eingangs genannten Art dienen insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung. Der insbesondere auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen erforderliche schonende Umgang mit Rohstoffressourcen äußert sich bei der Papierherstellung in zunehmend niedrigeren Flächengewichten der Papierbahn sowie im teilweisen Ersatz des Faserstoffes durch Füllstoffe. Werden kostengünstigere Rohstoffe eingesetzt, so soll die Papierqualität zumindest beibehalten werden. Hierbei spielen unter anderem die Festigkeit, die optischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit des Endproduktes eine entscheidende Rolle.

[0003] Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren sowie die Vorrichtung der eingangs genannten Art insbesondere im Hinblick auf ein möglichst optimales Reaktionsgleichgewicht, eine möglichst optimale Reaktionsgeschwindigkeit und eine möglichst optimale Flexibilität der Produktionsleistung weiterzubilden.

[0004] Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird und daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird. Bei Zusetzung eines Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltenden Mediums an die Faserstoffsuspension läuft eine chemische Reaktion mit exothermer Eigenschaft ab, wobei das Calciumhydroxid vorzugsweise in flüssiger Form (Kalkmilch) zugesetzt wird. Dies bedeutet, daß nicht unbedingt das möglicherweise in bzw. an den Faserstoffen der Faserstoffsuspension ein- bzw. angelagerte Wasser zum Start und Ablauf der chemischen Reaktion notwendig ist.

[0005] Aufgrund dieser Ausbildung wird der dem Beladen zugrundeliegende chemische Prozeß in mehrere kleine Prozesse aufgeteilt, wodurch ein optimales Reaktionsgleichgewicht, eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine optimale Flexibilität der Produktionsleistung erzielt wird. Dies ermöglicht eine gezielte und optimale Prüfung von Teilreaktionen, eine Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren und eine Variation der Betriebsparameter in den Teilreaktoren.

[0006] Bei dem Beladen der Fasern wird Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen eingelagert, indem dem feuchten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid zugesetzt wird, wobei zumindest ein Teil davon sich mit dem Wasser der Faserstoffmenge assoziieren kann. Das so behandelte Fasermaterial wird dann mit dem reinen Kohlendioxid oder mit dem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt.

[0007] Dabei kann der Begriff "benetzte Faseroberflächen" alle benetzten Oberflächen der einzelnen Fasern umfassen. Damit ist insbesondere auch der Fall mit erfaßt, bei dem die Fasern sowohl an ihrer Außenfläche als auch in ihrem Innern (Lumen) mit Calciumcarbonat beladen werden.

[0008] Demnach werden die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen, wobei die Anlagerung an die benetzten Faseroberflächen durch einen sog. "Fiber LoadingTM"-Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. In diesem "Fiber LoadingTM"-Prozeß reagiert das Kohlendioxid mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.

[0009] Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest ein Teil der Reaktoren in Reihe geschaltet. Aus einem großen Reaktionsvolumen werden mehrere kleinere Reaktionsvolumina geschaffen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird und entsprechend die Kontaktflächen der Reaktanden vergrößert werden. Weiterhin kann in vorteilhafter Weise sowohl (Kristallisations-)Prozeß gezielt beeinflußt werden als auch die Parameter für einen optimalen Reaktionsverlauf angepaßt werden.

[0010] Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist zumindest ein Teil der Reaktoren parallel geschaltet. Damit ergibt sich außer den bereits genannten Vorteilen eine optimale Anpassungsmöglichkeit der Produktionsleistung.

[0011] Von Vorteil ist auch, wenn in parallel geschalteten Reaktoren Calciumcarbonat mit verschiedenen Kristalltypen hergestellt und vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses zusammengemischt wird. Dadurch wird eine optimale Zusammensetzung des Produkts ermöglicht.

[0012] In bestimmten Fällen ist auch eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren von Vorteil. Dabei kann der Parallel-Anteil auf den erforderlichen Produktionsbereich abgestimmt werden.

[0013] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0014] Im übrigen kann bei dem Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat so vorgegangen werden, wie dies in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. Der Inhalt dieser Druckschrift wird hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.

[0015] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist entsprechend dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Reaktoren umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.

[0016] Vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0017] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

[0018] Die einzige Figur der Zeichnung zeigt in schematischer Darstellung eine rein beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung 10 zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat (CaCO_3). Entsprechend dient diese Vorrichtung 10 der Anlagerung von Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials. Dabei kann dieses Beladen der Fasern insbesondere entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading"-Prozeß erfolgen.

[0019] Die Vorrichtung 10 umfaßt mehrere Reaktoren 12, in der die mit Calciumoxid (CaO) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid (CO_2) oder mit einem Kohlendioxid (CO_2) enthaltenden Medium beaufschlagbar ist. Dabei können die Reaktoren 12 in Reihe und/oder parallel geschaltet sein. Es ist somit eine Reihenschaltung, eine Parallelschaltung oder eine Kombination aus einer solchen Reihen- und Parallelschaltung der Reaktoren 12 möglich. Auch wird in parallel geschalteten Reaktoren die Herstellung von Calciumcarbonat mit verschiedenen Kristalltypen und das Zusammenmischen vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses ermöglicht.

[0020] Vor und/oder nach und/oder in der Gruppe von Reaktoren 12 kann jeweils ein Fluffer 14 vorgesehen sein, in dem das Fasermaterial der Faserstoffsuspension mit dem Ziel gespalten wird, die spezifische Oberfläche des Fasermaterials derart zu vergrößern, daß die Zugänglichkeit für die Edukte an die Fasermaterialoberfläche optimiert wird. Dadurch ergibt sich eine weitergehende Verbesserung der Homogenisierung und der "Fiber Loading"-Prozeß wird entsprechend optimiert.

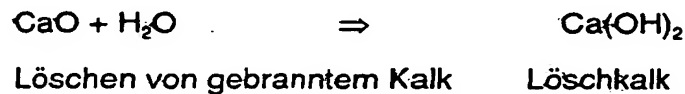
[0021] Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der erste Fluffer 14 zwischen einem Refiner 16 und wenigstens einem Reaktor 12 vorgesehen. Alternativ oder zusätzlich ist es beispielsweise auch möglich, einen solchen Fluffer 14 zwischen dem wenigstens einen Reaktor 12 und einem Tank 18 vorzusehen. Beim vorliegenden Ausführungsbeispiel folgt auf den Tank 18 wieder ein Refiner 20, wonach es zur Papiermaschine PM geht.

[0022] Über eine Druckminderungseinrichtung 38 kann das entsprechend vorbehandelte Fasermaterial 26 dann kontinuierlich oder diskontinuierlich einem oder mehreren der weiteren Aufbereitung dienenden Stoffaufläufen der betreffenden Papiermaschine 40 zugeführt werden. Die Druckminderungseinrichtung 38 kann beispielsweise ein Ventil, insbesondere Drehventil, eine Zellradschnecke, eine sektionierte Schleuse, einen Tank, eine Entspannungsvorrichtung, z.B. eine Düse oder Turbine, und/oder dergleichen umfassen.

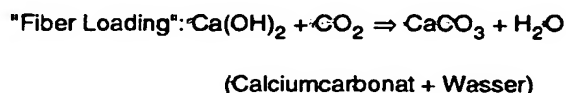
[0023] Auch die weiteren in der Figur noch enthaltenen Angaben sind rein beispielhaft.

[0024] Beispielsweise mittels dieser Vorrichtung 10 kann somit eine Anlagerung von Calciumcarbonat (CaCO_3) an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials erfolgen, wobei dieses Beladen der Fasern insbesondere wieder entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading"-Prozeß erfolgen kann.

[0025] Dabei kann dem Fasermaterial das Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) enthaltende Medium insbesondere so zugesetzt werden, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d.h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:



[0026] In einem jeweiligen Reaktor wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid (CO_2) beaufschlagt, daß Calciumcarbonat (CaCO_3) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich die folgende chemische Reaktion ein:



[0027] Unabhängig von der jeweiligen Art der betreffenden Vorrichtung sind hinsichtlich einer weiteren Optimierung des Beladungsvorgangs einzeln oder in beliebiger Kombination auch die folgenden Maßnahmen oder Merkmale von Vorteil:

[0028] Zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion kann der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen werden. Dabei ist der pH-Wert vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar.

[0029] Der Aschegehalt der Faserstoffsuspension ist beispielsweise in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 70% regelbar.

[0030] Das Kohlendioxid kann insbesondere gasförmig zugeführt werden. Die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids ist zweckmäßigerweise in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C einstellbar.

[0031] Es ist beispielsweise eine Druckregelung im Bereich von 0,1 bar bis 20 bar möglich.

[0032] Als Indikatoren für die Regelung der chemischen Reaktion können beispielsweise optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, herangezogen werden.

[0033] Grundsätzlich ist es auch möglich, bei der Regelung der chemischen Reaktion als Regelgröße den pH-Wert, den Ascheanteil und/oder den Anteil an Calciumcarbonat (CaCO_3) heranzuziehen.

In den in der Figur 1 mit "VD" bezeichneten Bereichen ist beispielsweise auch eine Verdünnung (H_2O) möglich.

[0034] Auch die im folgenden genannten Maßnahmen oder Merkmale können, einzeln oder in beliebiger Kombination, einer weiteren Optimierung des Faserladeprozesses dienen:

Zufuhr von Pulp:

- Volumen und Massenstrom regelbar
- Temperatur regelbar in einem Bereich von etwa 5°C bis etwa 95°C
- Stoffdichte regelbar in einem Bereich von etwa 15% bis etwa 40%, vorzugsweise von etwa 20 % bis etwa 25 %
- pH-Wert regelbar von etwa 10 bis etwa 13.

Calciumcarbonat (CaCO_3) im Reaktor:

- Kristalltypen: romboedrisch, skalenoeedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche
- Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar
- Temperatur von etwa -10° bis etwa 250°C
- Verweilzeit von etwa 1 Minute bis etwa 1 Stunde

Fluffing:

- dient der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche
- einsetzbar vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren
- Spaltweite von etwa 0,1 bis etwa 100 mm, vorzugsweise einstellbar
- Energieeintrag in einen Bereich von etwa 5 kWh/t bis etwa 200 kWh/t

Refining:

- vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren bzw. dem "Fiber LoadingTM"-Prozeß

Druckbehälter oder Reaktor (*) / Verweilpulper nach Reaktor (**):

- (*) Kristalltypen: romboedrisch, skalenoeedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche
- (*) Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar
- (**) Temperatur in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C
- (*) pH-Wert von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar
- (**) Stoffdichte etwa 0,1% bis etwa 15%
- (**) CO_2 -Zugabe
- (**) Verweilzeit

CaCO_3 -Anteil am Pulp:

- Bei einem zugrundeliegenden Massenanteil von etwa 1 % bis etwa 70 % des Füllstoffs, etwa 1 % bis etwa 60 % an den Fasern angelagerter Füllstoff, der Rest freies FLPCC in der Suspension.

Bezugszeichenliste

[0035]

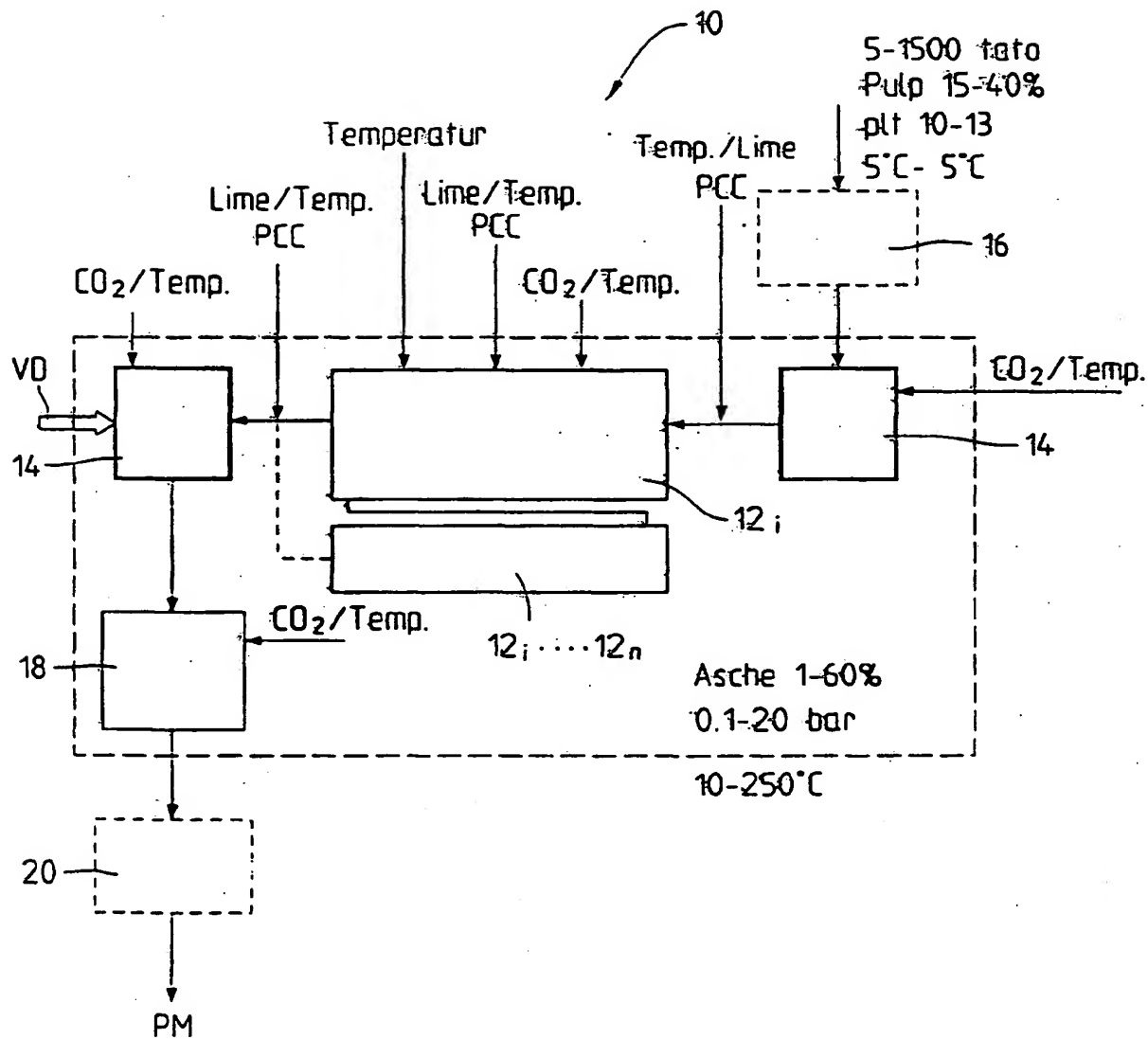
- 5 10 Vorrichtung zum Beladen von Fasern
- 12 Reaktor
- 14 Fluffer
- 16 Refiner
- 18 Tank
- 10 20 Refiner

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt
20 wird und
daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren (12) mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) in Reihe geschaltet ist.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) parallel geschaltet ist.
- 35 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12) vorgesehen ist.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß in parallel geschalteten Reaktoren (12) Calciumcarbonat (CaCO_3) mit verschiedenen Kristalltypen hergestellt und vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses zusammengemischt wird.
- 45 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen wird und daß dieser pH-Wert in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar ist.
- 50 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Aschegehalt der Faserstoffsuspension in einem Bereich von etwa 1 % bis etwa 70 % regelbar ist.
- 55 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Kohlendioxid gasförmig zugeführt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids in einem Bereich von etwa -20° bis etwa 100°C einstellbar ist.
- 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Weisse als Indikator für die Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.

- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der pH-Wert, der Ascheanteil und/oder der Anteil an Calciumcarbonat als Regelgröße bei der Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
wenigstens einen der folgenden Schritte:
- 15 - Prüfung von Teilreaktionen
 - Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren
 - Variationen der Betriebsparameter in den Teilreaktoren
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Druckregelung im Bereich von etwa 0,1 bar bis etwa 20 bar vorgesehen ist.
- 25 14. Vorrichtung (10) zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch
eine chemische Reaktion, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der hervorgehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie mehrere Reaktoren (12) umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.
- 30 15. Vorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) in Reihe geschaltet ist.
- 35 16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) parallel geschaltet ist.
- 40 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12) vorgesehen ist.
- 45
- 50
- 55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 4533

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y,D	US 5 223 090 A (TAN FREYA ET AL) 29. Juni 1993 (1993-06-29) * Spalte 7, Zeile 16 - Zeile 47 * * Anspruch 1 *	1-17	D21C9/00 D21H11/20 D21H17/70
X	EP 0 791 685 A (METSÄE SERLA OY) 27. August 1997 (1997-08-27) * Seite 4, Zeile 40 - Zeile 55 * * Seite 5, Zeile 15,16 * * Beispiel 1 *	1-4,6-8, 11,13-17	
Y		5,12	
Y	WO 97 01670 A (METSÄE SERLA OY ; SILENIUS PETRI (FI); LESKELÄE MARKKU (FI)) 16. Januar 1997 (1997-01-16) * Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 37 - Seite 9, Zeile 6; Abbildung 1 *	1-17	
Y	EP 0 969 141 A -(VOITH SULZER PAPIERTECH PATENT) 5. Januar 2000 (2000-01-05) * Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 2, Zeile 5 *	1-17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	EP 0 457 235 A (OJI PAPER CO) 21. November 1991 (1991-11-21) * das ganze Dokument *	1-17	D21H D21C
A	US 5 096 539 A (ALLAN G GRAHAM) 17. März 1992 (1992-03-17)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 17. August 2001	Prüfer Naeslund, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1505 03.02 (P04020)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11-4533

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5223090 A	29-06-1993	AT 158036 T	15-09-1997
		AU 650968 B	07-07-1994
		AU 1584592 A	06-10-1992
		BE 98139 A	30-06-1994
		BR 9205696 A	24-05-1994
		CA 2103549 A	07-09-1992
		CZ 9301830 A	13-04-1994
		DE 69222190 D	16-10-1997
		DE 69222190 T	26-02-1998
		EP 0690938 A	10-01-1996
		ES 2107532 T	01-12-1997
		FI 933789 A	30-08-1993
		HU 67632 A	28-04-1995
		JP 3145707 B	12-03-2001
		JP 6507944 T	08-09-1994
		KR 213456 B	02-08-1999
		MX 9200975 A	01-09-1992
		PL 171323 B	30-04-1997
		RO 110837 B	30-04-1996
		RU 2098534 C	10-12-1997
		SK 87293 A	06-04-1994
		WO 9215754 A	17-09-1992
		US RE35460 E	25-02-1997
EP 0791685 A	27-08-1997	FI 960774 A	21-08-1997
		AU 712365 B	04-11-1999
		AU 1478197 A	28-08-1997
		CA 2198045 A	21-08-1997
		JP 9316794 A	09-12-1997
		NO 970760 A	21-08-1997
		NZ 314272 A	24-10-1997
WO 9701670 A	16-01-1997	FI 953238 A	30-12-1996
		AU 699733 B	10-12-1998
		AU 6227096 A	30-01-1997
		CA 2223955 A	16-01-1997
		EP 0835343 A	15-04-1998
		JP 11508331 T	21-07-1999
		NZ 311044 A	28-07-1998
		US 2001000063 A	29-03-2001
		US 6251222 B	26-06-2001
EP 0969141 A	05-01-2000	DE 19828952 A	05-01-2000
		US 6264794 B	24-07-2001
EP 0457235 A	21-11-1991	JP 4024299 A	28-01-1992

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 4533

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0457235 A		JP 4057964 A	25-02-1992
		DE 69125050 D	17-04-1997
		DE 69125050 T	16-10-1997
		DE 69131108 D	12-05-1999
		DE 69131108 T	25-11-1999
		EP 0643166 A	15-03-1995
		US 5122230 A	16-06-1992
		US 5158646 A	27-10-1992
US 5096539 A	17-03-1992	AT 111988 T	15-10-1994
		AU 6141790 A	22-02-1991
		CA 2063567 A	25-01-1991
		DE 69012821 D	27-10-1994
		DE 69012821 T	16-02-1995
		EP 0484398 A	13-05-1992
		FI 100196 B	15-10-1997
		JP 3152295 A	28-06-1991
		NO 177542 B	26-06-1995
		WO 9101409 A	07-02-1991

EPD FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.